⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭59—35016

⑤1Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
C 01 B 33/02		7310—4G
//H 01 L 21/203		7739—5F
21/205		7739—5F

⑬公開　昭和59年(1984) 2 月25日
発明の数　1
審査請求　有
（全 3 頁）

⑤4含水素シリコン層の製造方法

⑳特　　願　昭57—142104
㉒出　　願　昭57(1982) 8 月18日

⑦2発 明 者　中村信夫
国分寺市東恋ケ窪 1 丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑦2発 明 者　嶋田寿一
国分寺市東恋ケ窪 1 丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑦2発 明 者　松原直
国分寺市東恋ケ窪 1 丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑦2発 明 者　村松信一
国分寺市東恋ケ窪 1 丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑦2発 明 者　右高正俊
国分寺市東恋ケ窪 1 丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑦1出 願 人　工業技術院長

明　　細　　書

発明の名称　含水素シリコン層の製造方法

特許請求の範囲

1. シリコン含有固形物の真空蒸着あるいは減圧下でのシラン含有気体混合物の化学分解法又はプラズマ分解法によるシリコン層の製造において、シリコンが微結晶化する温度を含む温度にてシリコン層を製造する第 1 段階と、水素またはその同位元素の 1 種を含むプラズマ雰囲気での熱処理をシリコンの微結晶化温度近傍の温度にて行なう第 2 段階を少なくとも有することを特徴とする含水素シリコン層の製造方法。
2. ~~前記第1段階を~~前記シリコンが微結晶化する温度をTとした時、第 1 段階をT以下の温度でシリコン層を製造し、前記第 2 段階をTからT＋50℃の間の温度で製造することを特徴とする特許請求範囲第 1 項記載の含水素シリコン層の製造方法。
3. 前記第 2 段階をシリコンが微結晶化する温度をTとした時T－50℃とT＋50℃の温度範囲で行なうことを特徴とする特許請求範囲第 1 項記載含水素シリコン層の製造方法。
4. 前記第 1 段階と前記第 2 段階を大気に触れることなく連続して行なうことを特徴とする特許請求範囲第 1 項記載含水素シリコン層の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、シリコンまたはその合金の 1 種から成る層を組込んだ電子デバイス、特に光子輻射線を電気エネルギーに変換すべく使用し得る太陽電池に用いる含水素シリコン層の製造方法に関するものである。

従来の太陽電池の材料としては一般に結晶シリコンが使用されてきたが、セル特性が良好な反面製造コストが高いという欠点があつた。一方、最近注目をあびている非晶質シリコンについては、光吸収が大きいために薄くてもよく、低温プロセスで作れるという特長を持つ反面、成長速度が小さいために長時間の成長が必要であり、長期使用の信頼性にも問題がある。また、太陽光スペクト

4/28/2008, EAST Version: 2.2.1.0

ルからすれば波長感度幅が狭く、最適な材料とは言えない。

本発明の目的は、非晶質シリコンと微結晶シリコンとが共に含まれるシリコン膜とすることにより両者の利点の特性を持つ太陽電池を提供することにある。この膜は太陽光スペクトルに近い波長感度を持ち光吸収の大きな材料であり、局在準位が小さく易動度が大きいために高い光電変換効率を示し、長期間安定な特性を示す様になる。

非晶質シリコンを太陽電池として用いるためには、光導伝性を持たせるために膜中に水素を含ませることが不可欠であり、通常グロー放電法により形成されている。形成温度は２００～３００℃であり、これ以上の温度で形成されたものは水素の割合が極めて低く、太陽電池としては適当でない。また、シリコン膜形成時に水素を含有させたものについては、３００℃以上の熱処理によつて水素が放出されることがわかつており、従つて、水素含有シリコン膜は、膜形成時および形成後も３００℃以上に加熱することは悪い影響を与えるとされてきた。

しかし、シリコン膜を形成した後に水素プラズマ処理を行なつた場合には、処理温度は高いほど良く最高５５０℃の温度まで充分な光導伝が得られた。一方、真空蒸着あるいは減圧下での化学分解法・プラズマ分解法によつてシリコン膜を形成すれば、圧力と形成温度との関係によつて非晶質シリコンと微結晶シリコンが共に含まれる膜を形成することは容易である。こうして形成された膜を微結晶化温度近傍の温度で水素プラズマ処理すれば、高い光導伝性と非晶質シリコンに近い光吸収を示し、その波長感度は、結晶シリコンと非晶質シリコンの中間的な値となる。更に、グロー放電法によつて低温で形成されたものに較べ格段に信頼性の高い膜となる。微結晶化の温度はシリコン膜の形成方法および条件により少しずつ異なつてくるが、真空蒸着法および減圧プラズマ分解法の場合は４８０℃から５４０℃、減圧下での化学分解法の場合は５６０℃から６００℃であつた。シリコン膜の光吸収の割合は、結晶粒の大きさに依存する。波長0.5μmにおける吸収係数値は、結晶シリコンは$1.1\times10^{4}\,cm^{-1}$であり、不純物をドープしない２５０℃で真空蒸着した非晶質シリコンは$2\times10^{5}\,cm^{-1}$に対して、５００℃で微結晶化したシリコンは$4\times10^{4}\,cm^{-1}$であつた。形成温度を上げるに従つてこの値は結晶シリコンに近づいて小さくなり、５５０℃で$2.5\times10^{4}\,cm^{-1}$となつた。すなわち、これ以上の温度で形成した場合は、太陽電池としては、膜厚が数μm以上が必要となり利点は小さいことになる。

膜形成後の水素プラズマ処理の効果は膜の結晶性に依存し、結晶粒の小さなものほど低温処理でよい。この効果については、赤外吸収測定等による膜中の水素量の測定および導電率の変化によつて確かめられる。種々のシリコン膜についてこの効果を調べた結果、非晶質シリコン膜の場合は４００～５００℃の温度範囲が最も効果があり、その他の微結晶シリコンを含んだ膜については、微結晶化温度Tの±５０℃の温度範囲が最も効果的であつた。更に、この水素プラズマ処理は膜形成後に一度大気に触れさせた場合には、表面層のシリコンが酸化されてしまい、水素と結合できないために効果が減少する。

実施例　1

10^{-10}Torr の圧力下で蒸着ソースである結晶シリコンに電子ビームを照射し、加熱された石英基板にシリコン膜を蒸着した。この時、基板温度が４５０℃の時は蒸着されたシリコン膜は非晶質であるが、５００℃では微結晶化する。まず、４５０℃の温度において毎秒１nmの速度で0.5μmの厚さに非晶質シリコンを蒸着し、次いで５００℃の温度において毎秒1.5nmの速度で0.5μmの厚さに微結晶シリコンを蒸着した。次いで４６０℃，0.1 Torr の圧力で３０分間の水素プラズマ処理を行なつた。この結果、暗導伝率が$3\times10^{-9}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$に対しＡＭ１の強さの光照射導伝率は$5\times10^{-4}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$と$10^{5}$倍以上の変化を示し、太陽電池として使用可能な十分な自由キャリアが発生することがわかつた。また、波長0.5μmに対する吸収係数値は$6.5\times10^{4}\,cm^{-1}$と

4/28/2008, EAST Version: 2.2.1.0

非晶質シリコンと結晶シリコンの中間的な値を示した。

実施例　2

第１図は、シリコン膜を形成するための減圧プラズマＣＶＤ装置の全体図である。反応管１は炉２により外部より加熱されており、ステンレス基板３が電極４に保持されている。５は高周波電源、６は真空ポンプを示している。反応管１の内部を高真空に引いた後に微結晶化する温度以下の３００℃の温度においてSiH_4とPH_3をSiH_4：PH_3＝１０：１の割合で流し、全体の圧力を１Torrとした。この状態において電極４に高周波電圧を印加し、反応管内部にプラズマ放電させた。まず基板３にｎ型層を３０ｎｍ成長させた後にPH_3を止め、圧力を１Torrに調整した後にノンドープ層を３００ｎｍ成長させた。次に反応炉内の温度を微結晶化の温度近傍の５００℃として引き続きノンドープ層を４００ｎｍ成長させた。最後にこの温度においてSiH_4とB_2H_6をSiH_4：B_2H_6＝２０：１の割合で流し、１Torrの圧力で１０ｎｍのｐ型層を成長させた。この状態で反応管を高真空引きした後に水素を流し、0.1 Torrの圧力にしてプラズマ放電させ、１５分間の水素プラズマ処理を行なつた。

反応装置から取り出した後に表面に透明導伝膜を蒸着し太陽電池を構成したところＡＭ１の擬似太陽光下で、開放電圧0.８１Ｖ、短絡電流7.８ｍＡ／cm^2を得た。更に、太陽光スペクトルに対して３５０ｎｍから９００ｎｍまでの波長に対して感度を示し、結晶シリコン太陽電池と非晶質太陽電池の中間的な特性を示した。

本発明は化学分解法又はプラズマ分解法において有用である。

本発明によれば、非晶質シリコン太陽電池と結晶シリコン太陽電池の両方の長所を生かした太陽電池を作ることができる。すなわち、光の吸収が大きいので膜厚は数μｍ以下でよく、用途により非晶質層と微結晶層の厚さの割合を変えれば任意の波長感度のものが得られる。光電変換効率の点では、表面側接合層を微結晶化することによつて空乏層における局在準位密度の減少から結晶シリコン太陽電池に近い電流密度が可能となり、高い変換効率となる。更に、微結晶化温度付近での熱処理を経ているので、素子の信頼性は格段に優れたものとなる。

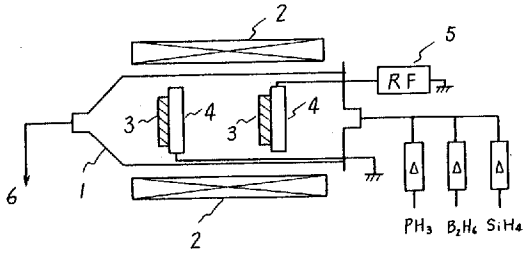
図面の簡単な説明

第１図はシリコン膜を形成するための減圧プラズマＣＶＤ装置の全体図である。

１…反応炉、２…加熱炉、３…基板、４…高周波電極、５…高周波電源。

特許出願人
工業技術院長　石坂誠一

第　１　図



4/28/2008, EAST Version: 2.2.1.0

PAT-NO: JP359035016A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59035016 A

TITLE: PREPARATION OF HYDROGEN-CONTAINING SILICON LAYER

PUBN-DATE: February 25, 1984

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
NAKAMURA, NOBUO
SHIMADA, JUICHI
MATSUBARA, SUNAO
MURAMATSU, SHINICHI
UTAKA, MASATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP57142104

APPL-DATE: August 18, 1982

INT-CL (IPC): C01B033/02, H01L021/203 , H01L021/205

US-CL-CURRENT: 252/62.3E

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled layer capable of providing a solar cell having both merits of amorphous and crystalline silicons, by making a silicon layer at a temperature including a temperature wherein silicon is made into crystallite, treating it with hydrogen plasma at a temperature approximately the crystallite formation temperature.

CONSTITUTION: In the preparation of silicon layer by vacuum metallizing of silicon-containing solid substance or chemical decomposition method

or plasma
decomposition method of silane-containing gas mixture under reduced pressure,
the preparation consists of the first stage wherein the silicon layer is
prepared at a temperature including a temperature (480∼540°C in the
vacuum metallizing and plasma decomposition method under reduced pressure, and
560∼600°C in chemical decomposition method under reduced pressure) at
which it is converted into crystalline, and the second stage wherein
heat-treatment in a plasma atmosphere containing hydrogen or its isotope is
carried out at a temperature approximately the crystallite formation
temperature of silicon. By making the silicon layer containing both of
amorphous and crystalline silicons, a hydrogen-containing silicon layer useful
for a solar cell having characteristics of both merits is prepared.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio